

= *Offenlegungsschrift*



4

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 102 45 222 A 1**

⑤1 Int. Cl.7:
A 01 N 47/36

②1 Aktenzeichen: 102 45 222.9
②2 Anmeldetag: 27. 9. 2002
④3 Offenlegungstag: 17. 4. 2003

DE 102 45 222 A 1

③0 Unionspriorität:
1799/01 01. 10. 2001 CH

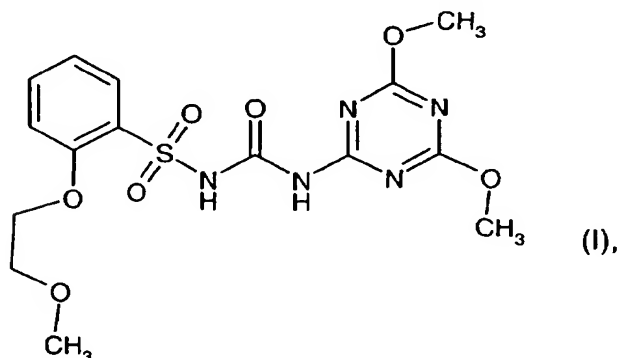
⑦1 Anmelder:
Syngenta Participations AG, Basel, CH

⑦4 Vertreter:
Zumstein & Klingseisen, 80331 München

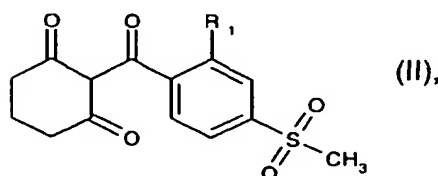
⑦2 Erfinder:
Kotzian, Georg Rüdiger, Basel, CH

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Herbizides Mittel
⑤7 Herbizides Mittel, enthaltend neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln eine Verbindung der Formel I



sowie deren agronomisch verträgliche Salze und
b) eine synergistisch wirksame Menge einer Verbindung,
ausgewählt aus den Verbindungen der Formel II



worin R₁ Chlor oder Nitro bedeutet; Azafenidin, Tepral-
oxydim, Pyriminobac-methyl, Bispyribac-sodium, Benflu-

butamid, Benzfendizone, Benzobicyclon, Cinidon-ethyl,
Diclosulam, Flufenpyr, Flufenpyr-ethylester, Mesosulfu-
ron, Mesosulfuron-methylester, Penoxsulam, Picolinafen,
Fentrazamide, Oxaziclomefone, Profoxidim, Pyrazogyl,
Profluzol, Propoxycarbazone, Propoxycarbazone-sodi-
um, Amicarbazone, Trifloxysulfuron-sodium, Pyriminob-
ac-methyl, Pyribenzoxim, Fentrazamide und Tritosulfu-
ron.

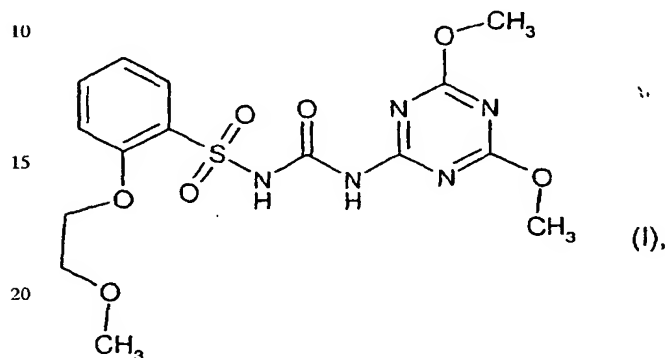
DE 102 45 222 A 1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein neues herbizides synergistisches Mittel, welches eine herbizide Wirkstoffkombination enthält, die sich zur selektiven Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen, wie beispielsweise in Kulturen von Reis eignet.

[0002] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Bekämpfung von Unkräutern in Nutzpflanzenkulturen, sowie die Verwendung dieses neuen Mittels zu diesem Zweck.

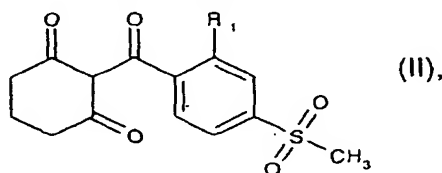
[0003] Die Verbindung der Formel I



sowie deren agronomisch verträgliche Salze, besitzt herbizide Wirkung, wie dies beispielsweise in US-A-4,425,154 beschrieben ist.

[0004] Die folgenden unter A) und B) angegebenen Verbindungen sind ebenfalls als Herbizide bekannt:

A) Die Verbindungen der Formel II



worin R_1 Chlor oder Nitro bedeutet. Die Verbindung der Formel II, worin R_1 für NO_2 steht, ist unter dem Namen Mesotrione bekannt und beispielsweise in US-A-5,006,158 beschrieben. Die Verbindung der Formel II, worin R_1 für Chlor steht, ist unter dem Namen Sulcotrione bekannt und z. B. im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 auf der Seite 1124 beschrieben.

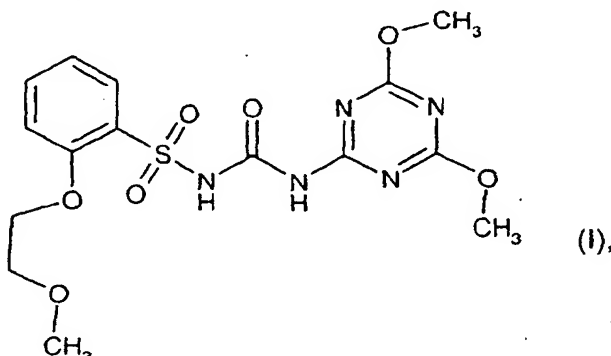
B) Die im Pesticide Manual, eleventh ed., British Crop Protection Council, 1997 auf den angegebenen Seiten aufgeführten Verbindungen Azafenidin (Seite 37), Tepraloxym (Seite 80), Pyriminobac-methyl (Seite 1071), Bispyribac-sodium (Seite 129), sowie die Verbindungen Benzfendizone (Methyl 2-[2-[[4-[3,6-dihydro-3-methyl-2,6-dioxo-4-(trifluormethyl)-1(2H)-pyrimidinyl]phenoxy]methyl]-5-ethylphenoxy]propanoat, CAS (Chemical Abstracts) Reg. Nr. 158755-95-4), Benflubutamid (2-[4-fluoro-3-(trifluoromethyl)phenoxy]-N-(phenylmethyl)butanamid, CAS Reg. Nr. 113614-08-7), Benzobicyclon (3-(2-Chlor-4-(methylsulfonyl)benzoyl)-4-(phenylthio)bicyclo[3.2.1]oct-3-en-2-on, CAS Reg. Nr. 156963-66-5), Cinidon-ethyl (Ethyl (22)-2-chlor-3-[2-chlor-5-(1,3,4,5,6,7-hexahydro-1,3-dioxo-2H-isindol-2-yl)phenyl]-2-propenoat, CAS Reg. Nr. 142891-20-1), Dicfosulam (N-(2,6-Dichlorphenyl)-5-ethoxy-7-fluor[1,2,4]triazol[1,5-c]pyrimidin-2-sulfonamid, CAS Reg. Nr. 145701-21-9), Flufenpyr ([2-Chlor-4-fluor-5-[5-methyl-6-oxo-4-(trifluormethyl)-1(6H)-pyridazinyl]phenoxy]essigsäure, CAS Reg. Nr. 188490-07-5, sowie dessen Ethylester CAS Reg. Nr. 188489-07-8), Mesosulfuron (2-[[[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]amino]sulfonyl]-4-[[[(methylsulfonyl)amino]methyl]benzoesäure und dessen Methylester, CAS Reg. Nr. (Methylester) 208465-21-8), Penoxsulam (2-(2,2-Difluorethoxy)-N-(5,8-dimethoxy[1,2,4]triazol[1,5-c]pyrimidin-2-yl)-6-(trifluormethyl)benzolsulfonamid, CAS Reg. Nr. 219714-96-2), Picolinafen (N-(4-Fluorphenyl)-6-[3-(trifluormethyl)phenoxy]-2-pyridincarboxamid, CAS Reg. Nr. 137641-05-5), Fentrazamide (4-(2-Chlorphenyl)-N-cyclohexyl-N-ethyl-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-carboxamid, CAS Reg. Nr. 158237-07-1), Oxaziclomefone (3-[1-(3,5-Dichlorphenyl)-1-methylethyl]-2,3-dihydro-6-methyl-5-phenyl-4H-1,3-oxazin-4-on, CAS Reg. Nr. 153197-14-9), Profoxidim (2-(1-[[2-(4-Chlorphenoxy)propoxy]imino]butyl]-3-hydroxy-5-(tetrahydro-2H-thiopyran-3-yl)-2-cyclohexen-1-on, CAS Reg. Nr. 139001-49-3), Pyrazogyl (1-(3-Chlor-4,5,6,7-tetrahydro-2H-pyrazolo[1,5a]pyridin-2-yl)-5-(methyl-2-propynylamino)-1H-pyrazol-4-carbonitril, CAS Reg. Nr. 158353-15-2), Profluzol (1-Chlor-N-[2-chlor-4-fluor-5-[(6S,7aR)-6-fluorotetrahydro-1,3-dioxo-1H-pyrrolo[1,2-c]imidazol-2(3H)-yl]phenyl]methansulfonamid, CAS Reg. Nr. 190314-43-3), Propoxycarbazone (Methyl 2-[[[(4,5-dihydro-4-methyl-5-oxo-3-propoxy-1H-1,2,4-triazol-1-yl)carbonyl]amino]sulfonyl]benzoat, CAS Reg. Nr. 145026-81-9 und dessen Natriumsalz CAS Reg. Nr. 181274-15-7), Amicarbazone (4-Amino-N (1,1-dimethylethyl)-4,5-dihydro-3-(1-methylethyl)-5-oxo-1H-1,2,4-triazol-1-carboxamid, CAS Reg. Nr. 129909-90-6, bekannt z. B. aus US-A-5,194,085), Trifloxysulfuron (N-[[[(4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl)amino]carbonyl]-3-(2,2,2-trifluorethoxy)-2-pyridinsulfonamid, CAS Reg. Nr. 145099-21-4, sowie dessen Natriumsalz CAS Reg. 199119-58-9), Pyriminobac (2-[[4,6-Dimethoxy-2-pyrimidinyl]oxy]-6-[1-(methoxyimino)ethyl]benzoesäure, CAS Reg. Nr. 136191-56-5, sowie

dessen Salze und Ester, insbesondere der Methylester CAS Reg. Nr. 136191-64-5), Indanofan (2-[[2-(3-Chlorphenyl)oxiranyl]methyl]-2-ethyl-1H-inden-1,3(2H)-dion, CAS Reg. Nr. 133220-30-1), Pyribenzoxim (Diphenylmethanon-O-[2,6-bis[(4,6-dimethoxy-2-pyrimidinyl)oxy]benzoyl]oxim, CAS Reg. Nr. 168088-61-7), Fentrazamide (4-(2-Chlorophenyl)-N-cyclohexyl-N-ethyl-4,5-dihydro-5-oxo-1H-tetrazol-1-carboxamid, CAS Reg. Nr. 15823-07-1) und Tritosulfuron (N-[[[4-Methoxy-6-(trifluormethyl)-1,3,5-triazin-2-yl]amino]carbonyl]-2-(trifluormethyl)benzolsulfonamid, CAS Reg. Nr. 142469-14-5, z. B. bekannt aus DE-A-40 38 430).

[0005] Es hat sich nun überraschenderweise gezeigt, daß eine mengenmäßig variable Kombination mindestens zweier Wirkstoffe, d. h. mindestens eines Wirkstoffs der Formel I mit mindestens einem der oben unter A) und B) aufgeführten Wirkstoffe eine synergistische Wirkung entfaltet, die die Mehrzahl der vorzugsweise in Nutzpflanzenkulturen vorkommenden Unkräuter sowohl im Voraufbau- als auch im Nachaufbauverfahren zu bekämpfen vermag, ohne die Nutzpflanze wesentlich zu schädigen.

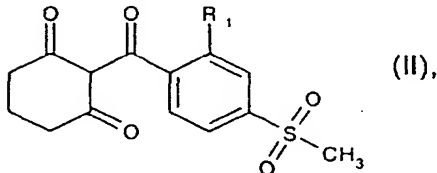
[0006] Es wird daher gemäß der vorliegenden Erfindung ein neues synergistisches Mittel zur selektiven Unkrautbekämpfung vorgeschlagen, das neben üblichen inerten Formulierungshilfsstoffen als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer Verbindung der Formel I



sowie deren agronomisch verträgliche Salze, und

b) einer synergistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Formel II



worin R, Chlor oder Nitro bedeutet;

Azafenidin, Tepraloxym, Pyriminobac-methyl, Bispyribac-sodium, Benflubutamid, Benzfendizone, Benzobicyclon, Cinidon-ethyl, Diclosulam, Flufenpyr, Flufenpyr-ethylester, Mesosulfuron, Mesosulfuron-methylester, Pinoxulam, Picolinafen, Fentrazamide, Oxaziclonofone, Profoxidim, Pyrazogyl, Profluazol, Propoxycarbazone, Propoxycarbazonesodium, Amicarbazone, Trifloxysulfuron-sodium, Pyriminobac-methyl, Pyribenzoxim, Fentrazamide und Tritosulfuron enthält.

[0007] Die Erfindung umfaßt ebenfalls die Salze, die die Verbindungen der Formel I und die oben unter b) aufgeführten Verbindungen mit Aminen, Alkali- und Erdalkalimetallbasen oder quaternären Ammoniumbasen bilden können. Unter den Alkali- und Erdalkalimetallbasen sind als Salzbildner die Hydroxide von Lithium, Natrium, Kalium, Magnesium oder Calcium, insbesondere die von Natrium oder Kalium hervorzuheben. Als Beispiele für zur Ammoniumsalzbildung geeignete Amine kommen sowohl Ammoniak wie auch primäre, sekundäre und tertiäre C₁-C₁₈-Alkylamine, C₁-C₄-Hydroxyalkylamine und C₂-C₄-Alkoxyalkylamine in Betracht, beispielsweise Methylamin, Ethylamin, n-Propylamin, iso-Propylamin, die vier isomeren Butylamine, n-Amylamin, Iso-amylamin, Hexylamin, Heptylamin, Octylamin, Nonylamin, Decylamin, Pentadecylamin, Hexadecylamin, Heptadecylamin, Octadecylamin, Methyl-ethylamin, Methyl-iso-propylamin, Methylhexylamin, Methyl-nonylamin, Methyl-pentadecylamin, Methyl-octadecylamin, Ethylbutylamin, Ethyl-heptylamin, Ethyl-octylamin, Hexyl-heptylamin, Hexyl-octylamin, Dimethylamin, Diethylamin, Di-n-propylamin, Di-iso-propylamin, Di-n-butylamin, Di-n-amylamin, Di-iso-amylamin, Dihexylamin, Diheptylamin, Dioctylamin, Ethanolamin, n-Propanolamin, iso-Propanolamin, N,N-Diethanolamin, N-Ethylpropanolamin, N-Butylethanolamin, Allylamin, n-Butenyl-2-amin, n-Pentenyl-2-amin, 2,3-Dimethylbutenyl-2-amin, Di-butenyl-2-amin, n-Hexenyl-2-amin, Propyldiamin, Trimethylamin, Triethylamin, Tri-n-propylamin, Tri-iso-propylamin, Tri-n-butylamin, Tri-iso-butylamin, Tri-sek.-butylamin, Tri-namylamin, Methoxyethylamin und Ethoxyethylamin; heterocyclische Amine wie z. B. Pyridin, Chinolin, iso-Chinolin, Morpholin, Piperidin, Pyrrolidin, Indolin, Chinuclidin und Azepin; primäre Arylamine wie z. B. Aniline, Methoxyaniline, Ethoxyaniline, o, m und p-Toluidine, Phenylendiamine, Naphthylamine und o, m und p-Chloraniline; insbesondere aber Triethylamin, iso-Propylamin und Di-iso-propylamin. Zur Salzbildung geeignete quartäre Ammoniumbasen sind beispielsweise [N(R_a R_b R_c R_d)]⁺ OH⁻, wobei R_a, R_b, R_c und R_d unabhängig voneinander für C₁-C₄-Alkyl stehen. Weitere geeignete Tetraalkylammoniumbasen mit anderen Anionen können beispielsweise durch

Anionenaustauschreaktionen erhalten werden.

[0008] Es ist in hohem Maße überraschend, daß die Kombination des Wirkstoffs der Formel I mit einem Wirkstoff der oben unter b) aufgeführten Wirkstoffe die prinzipiell zu erwartende additive Wirkung auf die zu bekämpfenden Unkräuter übersteigt und so die Wirkungsgrenzen beider Wirkstoffe insbesondere in zweierlei Hinsicht erweitert: Zum einen werden die Aufwandmengen der jeweiligen Einzelverbindungen bei gleichbleibend guter Wirkung gesenkt. Zum anderen erzielt das erfindungsgemäße Mittel auch dort noch einen hohen Grad der Unkrautbekämpfung, wo die Einzelsubstanzen im Bereich geringer Aufwandmengen agronomisch nicht mehr brauchbar geworden sind. Dies hat eine wesentliche Verbreiterung des Unkrautspektrums und eine zusätzliche Erhöhung der Selektivität für die Nutzpflanzenkulturen zur Folge, wie es im Falle einer unbeabsichtigten Wirkstoffüberdosierung notwendig und erwünscht ist. Des weiteren erlaubt das erfindungsgemäße Mittel unter Beibehaltung der herausragenden Kontrolle der Unkräuter in Nutzpflanzen eine größere Flexibilität bei Nachfolgekulturen.

[0009] Das erfindungsgemäße Mittel kann gegen eine große Anzahl agronomisch wichtiger Unkräuter, wie *Stellaria*, *Nasturtium*, *Agrostis*, *Digitaria*, *Avena*, *Setaria*, *Sinapis*, *Lolium*, *Solanum*, *Phaseolus*, *Echinochloa*, *Scirpus*, *Monochoria*, *Sagittaria*, *Bromus*, *Alopecurus*, *Sorghum halepense*, *Rottboellia*, *Cyperus*, *Abutilon*, *Sida*, *Xanthium*, *Amaranthus*, *Chenopodium*, *Ipomoea*, *Chrysanthemum*, *Galium*, *Viola* und *Veronica* verwendet werden. Das erfindungsgemäße Mittel ist für alle in der Landwirtschaft üblichen Applikationsmethoden wie z. B. preemergente Applikation, postemergente Applikation und Saatbeizung geeignet. Das erfindungsgemäße Mittel eignet sich vorzugsweise zur Unkrautbekämpfung in Nutzpflanzenkulturen wie Getreide, Raps, Zuckerrübe, Zuckerrohr, Plantagen, Reis, Mais und Soja sowie zur nicht-selektiven Unkrautkontrolle, und ganz besonders zur Unkrautbekämpfung in Reis. Unter Nutzpflanzenkulturen sind auch solche zu verstehen, die durch konventionelle züchterische oder gentechnologische Methoden gegen Herbizide bzw. Herbizidklassen tolerant gemacht worden sind.

[0010] Das erfindungsgemäße Mittel enthält den Wirkstoff der Formel I und die oben unter b) aufgeführten Wirkstoffe in beliebigem Mischungsverhältnis, in der Regel mit einem Überschuß der einen über die andere Komponente. Bevorzugte Mischungsverhältnisse zwischen dem Wirkstoff der Formel I und den oben unter b) aufgeführten Mischpartnern sind 1 : 2000 bis 2000 : 1, insbesondere 200 : 1 bis 1 : 200.

[0011] Als ganz besonders wirksame Mittel haben sich Kombinationen der Verbindung der Formel I mit den Verbindungen der Formel II erwiesen.

[0012] Die Aufwandmenge kann innerhalb weiter Bereiche variieren und hängt von der Beschaffenheit des Bodens, der Art der Anwendung (pre- oder postemergent; Saatbeizung; Anwendung in der Saatzfurche; no tillage Anwendung etc.), der Kulturpflanze, dem zu bekämpfenden Unkraut, den jeweils vorherrschenden klimatischen Verhältnissen und anderen durch Anwendungsart, Anwendungszeitpunkt und Zielkultur bestimmten Faktoren ab. Im allgemeinen kann das erfindungsgemäße Wirkstoffgemisch mit einer Aufwandmenge von 1 bis 5000 g Wirkstoffgemisch/ha Wirkstoffgemisch/ha angewendet werden. In dem erfindungsgemäßen Mittel ist die Komponente der Formel I gegenüber der oben unter b) aufgeführten in einem Gewichtsverhältnis von 1 : 100 bis 1000 : 1 vorhanden.

[0013] Die Gemische der Verbindung der Formel (mit den oben unter b) aufgeführten Verbindungen können in unveränderter Form, d. h. wie sie in der Synthese anfallen, eingesetzt werden. Vorzugsweise verarbeitet man sie aber auf übliche Weise mit den in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Hilfsmitteln, wie Lösungsmittel, feste Träger oder Tenside, z. B. zu emulgierbaren Konzentraten, direkt versprühbaren oder verdünnbaren Lösungen, verdünnten Emulsionen, Spritzpulvern, löslichen Pulvern, Stäubemitteln, Granulaten oder Mikrokapseln, wie dies in WO 97/34483, Seiten 9 bis 13 beschrieben ist. Die Anwendungsverfahren wie Versprühen, Vernebeln, Verstäuben, Benetzen, Verstreuen oder Gießen werden, gleich wie die Art der Mittel, den angestrebten Zielen und den gegebenen Verhältnissen entsprechend gewählt. Die Formulierungen, d. h. die die Wirkstoffe der Formeln I und die oben unter b) aufgeführten Wirkstoffe, sowie gegebenenfalls ein oder mehrere feste oder flüssige Formulierungshilfsmittel enthaltenden Mittel, Zubereitungen oder Zusammensetzungen werden in an sich bekannter Weise hergestellt, z. B. durch inniges Vermischen und/oder Vermahlen der Wirkstoffe mit den Formulierungshilfsmitteln wie z. B. Lösungsmittel oder festen Trägerstoffe. Ferner können zusätzlich oberflächenaktive Verbindungen (Tenside) bei der Herstellung der Formulierungen verwendet werden.

[0014] Beispiele für Lösungsmittel und feste Trägerstoffe sind z. B. in der WO 97/34485 Seite 6 angegeben. Als oberflächenaktive Verbindungen kommen je nach der Art des zu formulierenden Wirkstoffes der Formel I nichtionogene, kation- und/oder anionaktive Tenside und Tensidgemische mit guten Emulgier-, Dispergier- und Netzeigenschaften in Betracht. Beispiele für geeignete anionische, nichtionische und kationische Tenside sind beispielsweise in der WO 97/34485, Seiten 7 und 8 aufgezählt. Ferner sind auch die in der Formulierungstechnik gebräuchlichen Tenside, die u. a. in "Mc Cutcheon's Detergents and Emulsifiers Annual" MC Publishing Corp., Ridgewood New Jersey, 1981, Stache, H., "Tensid-Taschenbuch", Carl Hanser Verlag, München/Wien, 1981 und M. und J. Ash, "Encyclopedia of Surfactants", Vol I-III, Chemical Publishing Co., New York, 1980-81 beschrieben sind, zur Herstellung der erfindungsgemäßen herbiziden Mittel geeignet.

[0015] Die herbiziden Formulierungen enthalten in der Regel 0,1 bis 99 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 95 Gew.-% Wirkstoffgemisch aus der Verbindung der Formel I mit den oben unter b) aufgeführten Wirkstoffen, 1 bis 99,9 Gew.-% eines festen oder flüssigen Formulierungshilfsmittels und 0 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,1 bis 25 Gew.-% eines Tensides.

[0016] Während als Handelsware üblicherweise konzentrierte Mittel bevorzugt werden, verwendet der Endverbraucher in der Regel verdünnte Mittel. Die Mittel können auch weitere Zusätze wie Stabilisatoren z. B. gegebenenfalls epoxydierte Pflanzenöle (epoxydiertes Kokosnußöl, Rapsöl oder Sojaöl), Entschäumer, z. B. Silikonöl, Konservierungsmittel, Viskositätsregulatoren, Bindemittel, Haftmittel sowie Dünger oder andere Wirkstoffe enthalten. Insbesondere setzen sich bevorzugte Formulierungen folgendermaßen zusammen:

(% = Gewichtsprozent; Wirkstoffgemisch bedeutet eine Mischung aus der Verbindung der Formel I mit einem oben unter b) aufgeführten Wirkstoff).

DE 102 45 222 A 1

Emulgierbare Konzentrate

Aktives Wirkstoffgemisch: 1 bis 90%, vorzugsweise 5 bis 20%
 oberflächenaktives Mittel: 1 bis 30%, vorzugsweise 10 bis 20%
 flüssiges Trägermittel: 5 bis 94%, vorzugsweise 70 bis 85%.

5

Stäube

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 10%, vorzugsweise 0,1 bis 5%
 festes Trägermittel: 99,9 bis 90%, vorzugsweise 99,9 bis 99%.

10

Suspensions-Konzentrate

Aktives Wirkstoffgemisch: 5 bis 75%, vorzugsweise 10 bis 50%
 Wasser: 94 bis 24%, vorzugsweise 88 bis 30%
 oberflächenaktives Mittel: 1 bis 40%, vorzugsweise 2 bis 30%.

15

Benetzbare Pulver

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,5 bis 90%, vorzugsweise 1 bis 80%
 oberflächenaktives Mittel: 0,5 bis 20%, vorzugsweise 1 bis 15%
 festes Trägermaterial: 5 bis 95%, vorzugsweise 15 bis 90%.

20

Granulate

Aktives Wirkstoffgemisch: 0,1 bis 30%, vorzugsweise 0,1 bis 15%
 festes Trägermittel: 99,5 bis 70%, vorzugsweise 97 bis 85%.

25

[0017] Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung weiter, ohne sie zu beschränken.

<u>F1. Emulsionskonzentrate</u>	a)	b)	c)	d)	
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	25 %	50 %	30
Ca-Dodecylbenzolsulfonat	6 %	8 %	6 %	8 %	
Ricinusöl-polyglykolether	4 %	-	4 %	4 %	35
(36 Mol EO)					
Octylphenol-polyglykolether	-	4 %	-	2 %	
(7-8 Mol EO)					40
Cyclohexanon	-	-	10 %	20 %	
Arom. Kohlenwasserstoff-	85 %	78 %	55 %	16 %	
gemisch C ₉ -C ₁₂					45

[0018] Aus solchen Konzentraten können durch Verdünnung mit Wasser Emulsionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden.

<u>F2. Lösungen</u>	a)	b)	c)	d)	
Wirkstoffgemisch	5 %	10 %	50 %	90 %	50
1-Methoxy-3-(3-methoxy-					
propoxy)-propan	-	20 %	20 %	-	55
Polyethylenglykol MG 400	20 %	10 %	-	-	
N-Methyl-2-pyrrolidon	-	-	30 %	10 %	
Arom. Kohlenwasserstoff-	75 %	60 %	-	-	60
gemisch C ₉ -C ₁₂					

Die Lösungen sind zur Anwendung in Form kleinster Tropfen geeignet.

65

DE 102 45 222 A 1

F3. Spritzpulver

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	5 %	25 %	50 %	80 %
5 Na-Ligninsulfonat	4 %	-	3 %	-
Na-Laurylsulfat	2 %	3 %	-	4 %
Na-Diisobutyl-naphthalinsulfonat	-	6 %	5 %	6 %
10 Octylphenol-polyglykoether (7-8 Mol EO)	-	1 %	2 %	-
Hochdisperse Kieselsäure	1 %	3 %	5 %	10 %
15 Kaolin	88 %	62 %	35 %	-

[0019] Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen gut vermischt und in einer geeigneten Mühle gut vermahlen. Man erhält Spritzpulver, die sich mit Wasser zu Suspensionen jeder gewünschten Konzentration verdünnen lassen.

F4. Umhüllungs-Granulate

	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
25 Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	2 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	99.0 %	93 %	83 %
(Φ 0.1 - 1 mm)			
30 wie z.B. CaCO_3 oder SiO_2			

[0020] Der Wirkstoff wird in Methylenchlorid gelöst, auf den Träger aufgesprüht und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum abgedampft.

F5. Umhüllungs-Granulate

	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	5 %	15 %
Polyethylenglykol MG 200	1.0 %	2 %	3 %
40 Hochdisperse Kieselsäure	0.9 %	1 %	2 %
Anorg. Trägermaterial	98.0 %	92 %	80 %
(Φ 0.1 - 1 mm)			
45 wie z.B. CaCO_3 oder SiO_2			

[0021] Der fein gemahlene Wirkstoff wird in einem Mischer auf das mit Polyethylenglykol angefeuchtete Trägermaterial gleichmäßig aufgetragen. Auf diese Weise erhält man staubfreie Umhüllungs-Granulate.

F6. Extruder-Granulate

	a)	b)	c)	d)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	3 %	5 %	15 %
Na-Ligninsulfonat	1.5 %	2 %	3 %	4 %
55 Carboxymethylcellulose	1.4 %	2 %	2 %	2 %
Kaolin	97.0 %	93 %	90 %	79 %

[0022] Der Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen vermischt, vermahlen und mit Wasser angefeuchtet. Dieses Gemisch wird extrudiert und anschließend im Luftstrom getrocknet.

F7. Stäubemittel

	a)	b)	c)
Wirkstoffgemisch	0.1 %	1 %	5 %
65 Talkum	39.9 %	49 %	35 %
Kaolin	60.0 %	50 %	60 %

DE 102 45 222 A 1

[0023] Man erhält anwendungsfertige Stäubemittel, indem der Wirkstoff mit den Trägerstoffen vermischt und auf einer geeigneten Mühle vermahlen wird.

<u>F8. Suspensions-Konzentrate</u>	a)	b)	c)	d)	
Wirkstoffgemisch	3 %	10 %	25 %	50 %	5
Ethylenglykol	5 %	5 %	5 %	5 %	
Nonylphenol-polyglykoether	-	1 %	2 %	-	
(15 Mol EO)					10
Na-Ligninsulfonat	3 %	3 %	4 %	5 %	
Carboxymethylcellulose	1 %	1 %	1 %	1 %	
37%ige wäßrige Formaldehyd-	0.2 %	0.2 %	0.2 %	0.2 %	15
Lösung					
Silikonöl-Emulsion	0.8 %	0.8 %	0.8 %	0.8 %	
Wasser	87 %	79 %	62 %	38 %	20

[0024] Der feingemahlene Wirkstoff wird mit den Zusatzstoffen innig vermischt. Man erhält so ein Suspensions-Konzentrat, aus welchem durch Verdünnen mit Wasser Suspensionen jeder gewünschten Konzentration hergestellt werden können.

[0025] Es ist oft praktischer, den Wirkstoff der Formel I und den Mischungspartner einzeln zu formulieren und sie dann kurz vor dem Ausbringen in Applikator im gewünschten Mischungsverhältnis als "Tankmischung" im Wasser zusammenzubringen.

Biologische Beispiele

[0026] Ein synergistischer Effekt liegt immer dann vor, wenn die Wirkung z. B. der Wirkstoffkombination größer ist als die Summe der Wirkung der einzeln applizierten Wirkstoffe. Die zu erwartende herbizide Wirkung W_e für eine gegebene Kombination zweier Herbizide kann nach der Methode von COLBY, S. R., "Calculating synergistic and antagonistic response of herbicide combinations", Weeds 15, Seiten 20-22, 1967 berechnet werden. Der synergistische Effekt der Kombinationen des Wirkstoffs der Formel I mit den oben unter b) aufgeführten Wirkstoffen wird in den folgenden Beispielen demonstriert.

Beispiel B1

Pre-emergenter Versuch

[0027] Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Töpfen angesät. Als Kultursubstrat wird eine Standarderde verwendet. In einem Voraufstadium werden die Herbizide sowohl allein als auch in Mischung auf die Bodenoberfläche appliziert. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feld- oder Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 2 bis 4 Wochen (100% Wirkung = vollständig abgestorben; 0% Wirkung = keine phytotoxische Wirkung). Die in diesem Versuch verwendeten Mischungen zeigen gute Resultate.

Beispiel B2

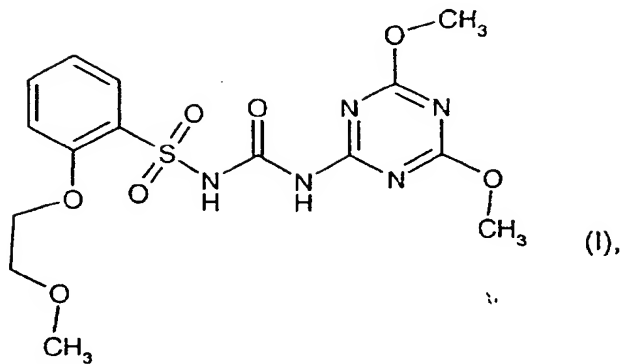
Post-emergenter Versuch

[0028] Die Versuchspflanzen werden unter Gewächshausbedingungen in Töpfen bis zu einem Postapplikationsstadium angezogen. Als Kultursubstrat wird eine Standarderde verwendet. In einem Nachaufstadium werden die Herbizide sowohl allein als auch in Mischung auf die Testpflanzen appliziert. Die Aufwandmengen richten sich nach den unter Feld- oder Gewächshausbedingungen ermittelten optimalen Dosierungen. Die Auswertung der Versuche erfolgt nach 2 bis 4 Wochen (100% Wirkung = vollständig abgestorben; 0% Wirkung = keine phytotoxische Wirkung). Die in diesem Versuch verwendeten Mischungen zeigen gute Resultate.

Patentansprüche

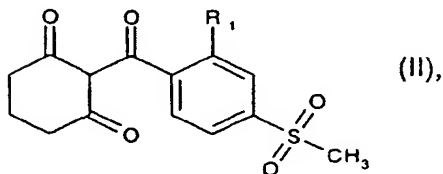
1. Herbizides synergistisches Mittel, enthaltend neben üblichen inerten Formulierungshilfsmitteln als Wirkstoff eine Mischung aus

a) einer Verbindung der Formel I



sowie deren agronomisch verträgliche Salze, und

b) einer synergistisch wirksamen Menge einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Formel II



worin R₁ Chlor oder Nitro bedeutet;

Azafenidin, Tepraloxym, Pyriminobac-methyl, Bispyribac-sodium, Benflubutamid, Benzfendizone, Benzo-bicyclon, Cinidon-ethyl, Diclosulam, Flufenpyr, Flufenpyr-ethylester, Mesosulfuron, Mesosulfuron-methylester, Penoxsulam, Picolinafen, Fentrazamide, Oxaziclonofone, Profoxidim, Pyrazogyl, Profluazol, Propoxycarbazone, Propoxycarbazonesodium, Amicarbazone, Trifloxysulfuron-sodium, Pyriminobac-methyl, Pyri-benzoxim, Fentrazamide und Tritosulfuron.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß es eine synergistisch wirksame Menge einer Verbindung ausgewählt aus den Verbindungen der Formel II enthält.

3. Verfahren zur Bekämpfung unerwünschten Pflanzenwuchses in Nutzpflanzenkulturen, dadurch gekennzeichnet, daß man eine herbizid wirksame Menge eines Mittels gemäß Anspruch 1 auf die Kulturpflanze oder deren Lebensraum einwirken läßt.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei der Kulturpflanze um Reis handelt.

DE 10245222

40

<p>2003-383413/37 C03 SYNGENTA PARTICIPATIONS AG 2001.10.01 2001-001799(+2001CH-001799) (2003.04.17) A01N 47/36 Synergistic herbicidal composition, especially for selective weed control in crops such as rice, containing phenylsulfonyl-urea derivative and another herbicide, e.g. picolinafen, tritosulfuron, mesotrione or sulcotrione C2003-102051 Addnl. Data: KOTZIAN G R 2002.09.27 2002DE-1045222</p>	<p>SYGN 2001.10.01 *DE 10245222-A1 A01N 47/36 Synergistic herbicidal composition, especially for selective weed control in crops such as rice, containing phenylsulfonyl-urea derivative and another herbicide, e.g. picolinafen, tritosulfuron, mesotrione or sulcotrione</p>
<p><u>NOVELTY</u> A synergistic herbicidal composition comprises an active agent combination of: (A) N-(2-(2-methoxyethoxy)-phenylsulfonyl)-N'-(4,6-dimethoxy-1,3,5-triazin-2-yl)-urea (I) or its salt; and a second herbicide (B), e.g. picolinafen, tritosulfuron, mesotrione or sulcotrione.</p>	
<p><u>ACTIVITY</u> Herbicide.</p>	
<p><u>MECHANISM OF ACTION</u> None given.</p>	
	<p><u>USE</u> The compositions are used for controlling undesirable plants in crops, especially rice (claimed). More generally they are useful for selective weed control in crops such as cereals, rape, sugar-beet, sugar cane, plantation crops, rice, maize or soya; and may also be used for non-selective weed control. Typically they are effective against <i>Stellaria</i>, <i>Nasturtium</i>, <i>Agrostis</i>, <i>Digitaria</i>, <i>Avena</i>, <i>Setaria</i>, <i>Sinapis</i>, <i>Lolium</i>, <i>Solanum</i>, <i>Phaseolus</i>, <i>Echinochloa</i>, <i>Scirpus</i>, <i>Monochoria</i>, <i>Sagittaria</i>, <i>Bromus</i>, <i>Alopecurus</i>, <i>Sorghum halepense</i>, <i>Rotifolia</i>, <i>Cyperus</i>, <i>Abutilon</i>, <i>Sida</i>, <i>Xanthium</i>, <i>Amaranthus</i>, <i>Chenopodium</i>, <i>Ipomoea</i>, <i>Chrysanthemum</i>, <i>Galium</i>, <i>Viola</i> or <i>Veronica</i>.</p> <p><u>ADVANTAGE</u> The combinations of (A) (a herbicide described in US4425154-A) with one or more of the conventional herbicides (B) have a synergistic effect against a broad spectrum of weeds commonly occurring in crops, without damaging the crop plants. The synergism allows use at</p>
	<p>C(6-D3, 6-D5, 6-D7, 6-D8, 6-D9, 7-A2B, 7-B2, 7-D4C, 7-D10, 7-D12, 7-D13, 7-E4, 10-A10, 10-D3, 14-S9, 14-V2, 14-V2B, 14-V3) .16</p> <p>DE 10245222-A+</p>

THIS PAGE BLANK (USPTO)

<p>reduced application rates and/or control of a broader spectrum of weeds.</p> <p><u>ADMINISTRATION</u> The weight ratio of (A) to (B) is 1 - 2000 : 2000 -1 (especially 1 - 200 : 200 - 1); and the application rate is 1-5000 g/ha, pre- or post-emergence. Application to seeds is also possible.</p> <p><u>EXAMPLE</u> None given in the source material.</p> <p><u>TECHNOLOGY FOCUS</u> Agriculture - Preferred Components: (B) is mesotrione, sulcotrione, azafenidin, tepraloxymid, pyriminobac-methyl, bispyribac-sodium, beflubutamid, benzfendizone, benzobicyclon, cinidon-ethyl, diclosulam, flufenpyr, flufenpyr-ethyl ester, mesosulfuron, mesosulfuron methyl ester, penoxsulam, picolinafen, fentrazamide, oxaziclomefone, profoxydim, pyrazogyl, profluzol, propoxycarbazon, propoxycarbazon-sodium, amicarbazone, trifloxysulfuron-sodium, pyribenzoxim, fentrazamide or tritosulfuron, preferably mesotrione or sulcotrione. (8pp2400DwgNo.0/0)</p>	<p>DE 10245222-A</p>
---	----------------------

THIS PAGE BLANK (USPTO)